



TITLE:

酸水素焰のスペクトルとその化学 反応機構 [I] : 高振動状態に於ける 水分子の生成

AUTHOR(S):

北川, 徹三

CITATION:

北川, 徹三. 酸水素焰のスペクトルとその化学反応機構 [I] : 高振動状態に於ける水分子の生成. 物理化学の進歩 1936, 10(6): 317-332

ISSUE DATE:

1936-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46065>

RIGHT:

Emission Spectrum of the Oxy-Hydrogen Flame and its Reaction Mechanism.

(I) Formation of the Activated Water Molecules in High Vibrational States.

By

Tetsuzo Kitagawa

Abstract

The emission spectrum of the oxy-hydrogen flame was studied for the purpose of the elucidation of its reaction mechanism. Oxygen was burned in the atmosphere of hydrogen by means of the apparatus shown in Fig. 1. The emission spectrum of the flame in Plate I reveals very complex bands in the region between $\lambda\lambda 7000$ and 5500 \AA . The wave length and the wave number of these bands are shown in Table 1. The spectrograph used was the same as before [This Review, 8, 71 (1934)].

The absorption spectrum of water vapour was taken for the purpose of its comparison with the above emission bands, which presumably belong to the water molecule. The absorption tube, T in Fig. 3 was 4 metres long and heated up to 144°C , at which the vapour pressure of water in it was about 4 atmospheres. The absorption spectrum was observed by the light reflected twice through the tube, and a few vibration-rotation bands of the H_2O molecule were found between $\lambda\lambda 5800\text{--}6600 \text{ \AA}$ as in Table 3, I. Some emission bands which coincide with those absorption bands can be found in Table 3, II.

From the results of the analysis of the vibration-rotation bands of the water vapour made by Mecke, Baumann and Freudenberg (Table 2), the emission bands in Table 4, II may be attributed to the Q-branches of the vibration-rotation bands of the water molecule (Table 4, I). It was found, therefore, that a large number of activated water molecules in high vibrational states, whose maximum energy was ca. 50 kcal, might be produced in the oxy-hydrogen flame as the primary product of chemical processes.

The mechanism of the formation of the vigorously vibrating water molecule ($\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$) in the chemical reaction between oxygen and hydrogen was discussed from the reaction mechanisms proposed by Hinshelwood, Semenoff, Haber and others; and it was made clear that the activated water molecule might play a significant rôle as the intermediate product in the oxygen-hydrogen reaction mechanism.

The Laboratory of Physical Chemistry,
Kyoto Imperial University, Japan
Nov., 1936.

酸水素焰のスペクトルとその化学反応機構

[I] 高振動状態に於ける水分子の生成

北 川 徹 三

緒 言

空氣中に於て燃焼する水素の焰は、紫外領域に於て著しい帯スペクトルの輻射を伴ふ事は、1880年に Liveing 及 Dewar¹⁾ 及び Huggins²⁾ に依つて夫々獨立に發見せられた。從來この水素焰の紫外に於ける發光帯は水の分子に起因するものと考へられ、一般に「紫外水蒸氣帯」と稱せられて居た。然るに量子論の發達と共に Watson³⁾ に依りて此の發光帯は水の分子に起因するものでなく、OH 自由基に屬する帯スペクトルである事が明かにせられた。それ以來多數の人々に依つてこの帯スペクトルの研究が行はれ、現在此の帯系に屬する OH 發光帯は 23500 及 24000 Å の間の領域に於て17個知られて居る⁴⁾。Bonhoeffer 及 Haber⁵⁾ は水素の燃焼する焰に常に此の發光帯を伴ふ事より、燃焼反應の中間生成物として OH 自由基の存在を確認し、OH 基を始めて化学反応機構中に導入して、所謂 Haber の連鎖反應型式を提唱した。それ以來 OH 自由基は種々の化学反応機構中に於て中間生成物として認められるに至つた。斯くの如く一般に焰の發光スペクトルより反應の中間生成物を確認する事は、化学反応機構の研究上甚だ重要な一手段であると思へられる。

酸水素焰に就ては前記の紫外領域に於ける OH 帯系に屬する發光帯以外に、如何なる發光帯が存在するか未だ明かにせられてゐない。此の焰は紫外領域のみならず可視領域に於ても亦發光を有してゐる。故に酸水素焰の發光スペクトルを撮影する事に依りて、OH 分子以外の他の中間生成分子の存在を見出し得たならば、酸素及水素の燃焼反應機構の上に更に新しい解釋を下し得べく甚だ興味ある事と思はれる。

本研究は、先に發表した水素氣中に於けるハロゲン氣體の燃焼反應の分光學的研究⁶⁾ に引續いて行つたものにて、特に可視領域に於ける酸水素焰の發光スペクトルに就て查べた。而して其の結果 7000~5500 Å の間に於て複雑なる多數の帯スペクトルを見出し得た。以下に於て此の帯スペクトルは如何なる分子に屬し、又それが中間生成物として化学反応機構の上に如何なる役割を爲してゐるかに就て論じて見たいと思ふ。

[I] 酸水素焰のスペクトル

(1) 實驗 装 置

空氣中に於て水素を燃焼せしむる時は、空氣中に浮遊する塵埃の爲に焰に不純物による發光を混ざるが故に、本實驗に於ては Fig. 1 に示す如き實驗装置を用ゐ、酸素氣流中に於ける水素の焰或は又逆に水素氣流中に於ける酸素の焰に就てその發光スペクトルを研究した。

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc., 30, 494, 580 (1880); 33, 274 (1882).

2) W. Huggins, Proc. Roy. Soc., 30, 576 (1880); Compt. rend., 90, 1455 (1880).

3) W. W. Watson, Astrophys. J., 60, 145 (1924).

4) 北川, 本誌, 10, (紹) 287 (昭和11年).

5) K. F. Bonhoeffer u. F. Haber, Z. physik. Chem., 137, 263 (1928).

6) 北川, 本誌, 8, (原) 71 (昭和9年); 10, (原) 1 (昭和11年).

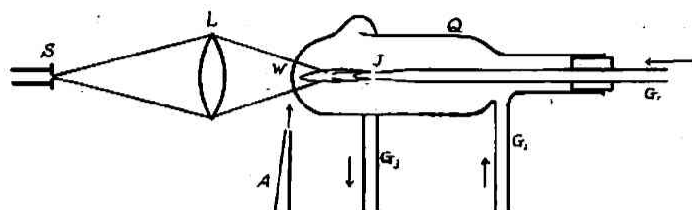


Fig. 1. The main part of the apparatus.

先端 J に於て酸水素焰を點する。J の開口の内徑は約 1mm である。J に於て焰を點火する方法は前報⁴⁾に於けると同様に行ふ。焰の像は集光レンズ L に依つて分光器のスリット S 上に結ばしめる。この際焰の像を縦に観測すれば、側面より観測する時よりも光度が強くなり露出時間を短くし得る。窓 W は焰の先端の爲に赤熱せられるが故に A 管より空氣流を吹きつけて冷却せしめる。

酸素及び水素は共にポンペより得たるものを流速計を通して、流速を一定に保ちつゝ使用した。分光器は紫外領域には Zeiss 製小型水晶分光器及び可視領域には自家製硝子分光寫眞器(三個プリズム)⁵⁾を用ゐた。乾板は Ilford Hypersensitive Panchromatic Plates を用ゐた。比較スペクトルには Fe 又は Ne スペクトルを使用した。

(2) 酸水素焰のスペクトル

Fig. 1 の實驗裝置に於て酸水素焰を得る方法に二種ある。即ち酸素中に於ける水素焰及び水素中に於ける酸素焰である。先づ酸素中に於ける水素の焰に於ては、焰の形は廣くなりて開口 J を熱する事甚しく、石英は一部熔融する。而して焰のスペクトルに Na の黄線 (λ 5896—5890) 及び Li の赤線 (λ 6708) が強く輝線スペクトルとして現はれる。之は石英中に含まれてゐた不純物が熔融によりて遊離するものと考へられる⁶⁾。即ち此の如き不純物に依る發光を焰のスペクトル中に混じては研究上不都合であつて之は出来るだけ除かねばならない。

之に反して水素中に於て燃焼する酸素の焰は、その外形が比較的細くて開口 J を餘り加熱しない爲に石英中の不純物に依る輝線スペクトルを全く取除く事が出来た。従つて以下に於て常に此の水素氣流中に於ける酸素の焰の形式を用ゐた。水素中に於ける酸素の焰の外観は、内焰は青白色にて最も強く輝き、外焰は著しく赤色を帶びて、暗赤色の發光が焰の先端より尙長く伸びて居るのが認められた。此の焰に於ける OH 帶スペクトルの發光は非常に強く、是を小型水晶分光器にて観測する時は螢光板に依りて直接その存在を認める事が出来た。

今波長領域 λ 7000—2000 Å の間に互つて酸水素焰のスペクトルを撮影した結果、之を次の如く三の領域に分つて考へるのが便である。即ち

- (I) λ 3500—2000 Å の間に於ける強い OH 發光帶。 其の中最も強い發光帶は 3064 Å [(0,0)帶]に在る。又 λ 2600 Å よりも短波長の領域に於て尙數個の發光帶が見出されるが、之迄に記録せられたものは λ 2517 [(4,1)帶]及び λ 2444 [(3,0)帶]の二個に過ぎない。之等の未知の發光帶は恐らく更に高い振動量子数 ($v' > 4$) を有する OH 帶に屬するものと考へられ、従つて之等の帶の分析に依りて、更に正確に OH 分子の解離熱を求める事が出来るであらうと思はれる⁴⁾。
- (II) λ 5000—3600 Å の間に於ける比較的弱い數個の發光帶。
- (III) λ 7000—5500 Å の間に於ける非常に複雑なる多數の發光帶。此の發光帶は主として

⁴⁾ 使用した石英の一片をクロム混液にてよく洗ひ手を觸れない様に注意して炭素電極の孔中に挿入し電弧放電を行つたが、Na 及 Li による線スペクトルが強く現はれるのを認めた。

⁷⁾ T. Tanaka and Z. Koana, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (III) 15, 272 (1933); 16, 365 (1934).

赤色領域に存在するが故に、今後簡結に焰の「赤色發光帯」と稱する事にする。前述の酸素素焰の外焰に於ける赤色の發光はこの複雑なる發光帯より成つてゐると考へられる。

以上述べた三領域に於て OH 發光帯 (I) 以外に、他の領域に於ける發光帯は未だ如何なる分子に屬するか明かにされてゐない。殊に赤色發光帯 (III) は其の帯の構造が甚だ複雑であつて、恐らく二原子分子を擔體とするものではなく、或る多原子分子に屬する如く考へられる。今 (I) 及び (II) の領域に於ける發光帯に就ては今後の研究に委ねる事とし、本報に於ては主として (III) の領域に於ける所謂赤色發光帯に關する研究結果に就て述べようと思ふ。

〔II〕 酸素素焰の赤色發光帯

(1) 赤色發光帯の波長測定

酸素素焰に於ける赤色發光のスペクトルを前記の硝子分光寫眞器にて撮影した。分光器の分散度は $\lambda 6500\text{\AA}$ に於て $64\text{\AA}/\text{mm}$, $\lambda 5500\text{\AA}$ に於て $33\text{\AA}/\text{mm}$ である。其のスペクトル寫眞は Plate I に示す通りである。

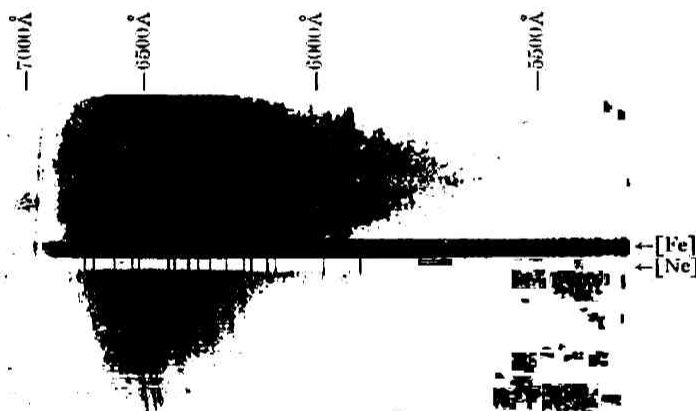


Plate. I

Emission bands of the oxy-hydrogen flame in the region between $\lambda 7000\sim 5500\text{\AA}$. [Reference, Fe and Ne Spectra] (Enlarged, $\times ca. 2$).

は波長 (\AA), 第三行は目測に依る強度及び第四行は眞空中の値に換算した波數値 (cm^{-1}) である。

Table. 1

The wave-length and the wave-number of the emission bands of the oxy-hydrogen flame.

No.	$\lambda, \text{\AA}$	Int.	ν, cm^{-1}	No.	$\lambda, \text{\AA}$	Int.	ν, cm^{-1}
1	5683.3	2	17590	13	6220.0	5	16072
2	5715.3	1	17492	14	6255.1	7	15982
3	5806.9	3	17215	15	6321.6	7	15815
4	5861.6	3	17056	16	6377.1	7	15676
5	5880.2	6	17001	17	6457.5	8	15482
6	5900.2	6	16943	18	6463.0	9	15456
7	5923.8	4	16878	19	6490.4	9	15404
8	5948.8	6	16807	20	6516.8	10	15340
9	5988.8	6	16692	21	6574.5	8	15207
10	6165.7	7	16215	22	6628.6	7	15083
11	6181.5	4	16173	23	6922.0	2	14443
12	6202.6	7	16119	24			

(2) 發光帶を現はす分子に就ての考案

焰の赤色發光帶は如何なる分子に屬するか。Plate I に於て其の複雑なる外觀より、明かに前述の如く其の擔體は二原子分子でなくて、或る多原子分子に屬するものであらうと推定される。

焰中に存在する多原子分子として考へ得られるものは H_2O , H_2O_2 , HO_2 及 O_3 の分子である。是等の中、後の三分子は其の分解熱が比較的小にて高温度に於て甚だ不安定である。之に對して H_2O は非常に安定であつて而も化學反應の最後の生成分子として、多量の反應エネルギーを擔つて生成せられると考へられるが故に、 H_2O 分子は發光帶の擔體として最も適當なるものと考へられる。

Paschen⁸⁾ 及び Neunhoeffer⁹⁾ は水素焰の赤外輻射に就て研究を行ひ、その赤外スペクトルは 8μ 及び 1.8μ の間に數個の發光帶を有する事を認めてゐる。之等は何れも H_2O 分子の基本振動に相當する發光帶である事が明かである。[尙 [III] (5) 参照] 然るに Table 1 に示す如き波長領域内 (λ 7000~5500Å) に於ては、 H_2O 分子に屬する發光帶は未だ見出されて居ない。

H_2O 分子の吸収スペクトルに就ては Leifson¹⁰⁾ は λ 1780~1540Å の間に於て連續スペクトルを、又最近に於て Henning¹¹⁾ 及び Rathenau¹²⁾ は λ 1780~500Å の極紫外領域に於て多數の廣い不明瞭なる吸収帶及連續スペクトルを見出して居る。即ち水蒸氣は約 1780Å より短波長側には多數の吸収帶を有するけれど、それより長波長側に於ては電子轉移に依る吸収帶を認める事は出来ない。

然るに赤外領域に於て H_2O 分子の廻轉スペクトル及び廻轉振動スペクトルに屬する吸収帶が存在する。前者は約 8μ 以上の遠赤外領域に存在するが、後者は約 6μ 附近より始まり、振動状態の高まるにつれて漸次短波長側に現はれるものである。 H_2O 分子の廻轉振動帯に就ては、最近に於て Mecke, Baumann 及 Freudenberg¹³⁾ による研究がある。而して直接に水蒸氣による吸収線 ($>1\mu$) 及び太陽スペクトル中に於ける地球雰圍氣内の水蒸氣の吸収に基く多數の吸収線¹⁴⁾ ($<1\mu$) 等を材料として廻轉分析を行ひ、其の結果 λ 6.27 μ ~5600Å の波長範圍に於て17個の H_2O 分子の廻轉振動帯を見出してゐる。之等の振動帯の原點の波長及波數値は Table 2 に掲げる通りである。

Tabele. 2

Vibration-rotation bands of water vapour, (by R. Mecke)

No.	$(\nu(\sigma), \nu(\pi), \nu(\pi))$	λ, μ	ν_0, cm^{-1}	Vibrational energy, kcal.
1	(3, 2, 0)	.5714	17495.44	49.7
2	(1, 4, 0)	.5916	16898.81	48.0
3	(1, 3, 2)	.5943	16821.62	47.8

8) F. Paschen, Ann. d. Phys., 50, 409 (1893); 51, 1 (1894); 52, 209 (1894); 53, 334 (1894).

9) M. Neunhoeffer, Ann. d. Phys., (V): 2, 334 (1929); 4, 352 (1930).

10) S. Leifson, Astrophys. J., 63, 73 (1926).

11) H. J. Henning, Ann. d. Phys., 13, 599 (1932).

12) G. Rathenau, Z. Physik, 87, 32 (1934).

13) R. Mecke, Z. Physik, 81, 313 (1933); W. Baumann u. R. Mecke, ibid., 81, 445 (1933); K. Freudenberg u. R. Mecke, ibid., 81, 465 (1933).

14) C. St. John, C. E. Moore, J. M. Ware, E. F. Adams and H. D. Babcock, "Revision of Rowlands Preliminary Table of Solar Spectrum Wavelengths", Carnegie Institution of Washington, Publication No. 396, 1928.

4	(3, 1, 1)	.6314	15832.47	45.0
5	(1, 3, 1)	.6514	15347.90	43.6
6	(3, 1, 0)	.6982	14318.73	40.7
7	(1, 3, 0)	.7223	13830.91	39.3
8	(3, 0, 1)	.7956	12565.01	35.7
9	(1, 2, 1)	.8223	12151.23	34.5
10	(3, 0, 0)	.9062	11032.33	31.4
11	(1, 2, 0)	.9420	10613.25	30.2
12	(1, 1, 1)	1.135	8807.0	25.0
13	(1, 1, 0)	1.379	7253	20.6
14	(1, 0, 1)	1.875	5332.3	15.2
15	(1, 0, 0)	2.663	3756.35	10.7
16	(0, 1, 0)	2.8	(3600)	10.2
17	(0, 0, 2)	3.163	3152	9.0
18	(0, 0, 1)	6.269	1595.4	4.5

H₂O の分子構造は直線形で無く、二等邊三角形をなし其の頂點に O 原子及び底邊の兩端に二個の H 原子を有する(正規状態に於て頂角, 105°6' 及 OH 間の距離, 0.970×10^{-8} cm). 従つてその分子模型は非對稱的迴轉體 (unsymmetrischer Rotator) に屬し、三迴轉軸の周りの慣性能率 I_A , I_B 及 I_C の比は、大約 $I_A : I_B : I_C \approx 1 : 2 : 3$ である ($I_A = 1.009 \times 10^{-40}$ gr cm², $I_B = 1.901 \times 10^{-40}$ gr cm², $I_C = 2.908 \times 10^{-40}$ gr cm².)¹⁹⁾

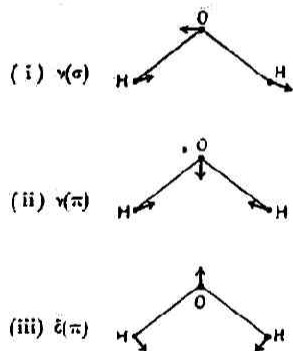


Fig. 2.
Vibrational models of
the H₂O molecule.

H₂O 分子には振動に關する三個の自由度がある*. 其の振動模型は Fig. 2 にて表はす如くである。是等の三基本振動を Mecke に従つて夫々 $\nu(\sigma)$, $\nu(\pi)$ 及 $\delta(\pi)$ と稱する。今是等の振動量子数を夫々 v_σ , v_π 及 v_δ とすれば、一の振動状態は $(v_\sigma, v_\pi, v_\delta)$ にて表はす事が出来る。Table 2, 第二行目は此の振動量子数を表はしてゐる。但し Table 2 に掲げた吸収帯は總て正規状態 (0, 0, 0) を初項に有する吸収帯即ち $(v_\sigma, v_\pi, v_\delta) \leftarrow (0, 0, 0)$ なる量子轉移に基く吸収である。

Table 2 に於て振動状態の高まるにつれて、吸収帯は漸次赤外領域より可視領域内に侵入して來る事が分る。而して前記波長領域 ($< 7000 \text{ \AA}$) 内に存在する吸収帯には、 $\lambda\lambda 5714, 5916, 5943, 6314, 6514$ 及 6982 \AA の六帯が數へられる。

今酸水素焔の發光帯が果して水の分子に屬するか否かを確かめる爲に、次に直接水蒸氣の吸収スペクトルを撮影し、其の吸収帯及び焔の發光帯の比較を行つて見よう。

〔III〕 水蒸氣の吸収スペクトル

(1) 水分子の迴轉振動帯の吸収

水蒸氣の迴轉振動帯に屬する最も強い吸収帯は赤外領域に於て 6.3μ 及び 2.7μ 附近に現はれる。是等の吸収は夫々 $\delta(\pi)$, 1595.5 cm^{-1} (0, 0, 1); $\nu(\pi)$, 3600 cm^{-1} (0, 1, 0) 及び $\nu(\sigma)$, 3756.5 cm^{-1} (1, 0, 0) の三基本振動に相當するものである。是等の三基本振動の倍調振動 (Oberschwing-

* n 個の原子を有する分子の自由度は $3n-6$ にて表はされる。但し直線形分子の場合は $3n-5$ である。

ungen) 或は相互の結合振動 (Kombinationsschwingungen) に依つて生ずる高振動状態に属する吸収帯は、それより更に短波長領域に亙つて現はれ、其の吸収の強度は振動状態の高まるに随つて急激に減じてゆくものである¹⁵⁾。

1932年, Lueg 及 Hedfeld¹⁶⁾ は始めて寫真感光範囲内に於て H_2O 分子の廻轉振動帯の測定を行ひ、 $\lambda 9062(3, 0, 0)$, $9420(1, 2, 0)$ 及び $11350\text{\AA}(1, 1, 1)$ に於ける三吸収帯を赤外寫真乾板を用ゐて撮影した。この時用ゐられた水蒸氣吸収層としては自然に空氣中に含有される水蒸氣を利用すれば足りた。又最近に於て Baumann 及 Mecke¹⁷⁾ は $\lambda 8228\text{\AA}(1, 2, 1)$ に於ける吸収帯を赤外寫真に撮影する際に、 100°C に於ける水蒸氣層の 1.5m の長さのものを用ゐた。

本實驗に於ては $\lambda 7000\text{\AA}$ より短波長領域に於ける吸収帯を撮影するのが目的なるが故に、更に之より長い水蒸氣の吸収層を必要とすると考へられる。即ち以下に於て述べる如く水蒸氣の壓力1氣壓の場合に換算すれば、光の有効通過路程 32m の吸収層に於て、始めて三の吸収帯を夫々 $\lambda 6514$, 5943 及び 5916\AA に於て認め得た。次に此の實驗に就て述べる。

(2) 實驗裝置

Fig. 3 に實驗裝置の略圖を示す。Fig. 3 (i) に示す吸収管 T は直徑 3cm 、長さ 4m の硝子管にて、其の兩端を球狀に吹いて窓の代用とする。之に Fig. 3 (ii) に示す如く容積 20cc 許りの容器 R を着け、其中に蒸餾水 10cc を入れ、R の内容を固形炭酸とアルコールとの混合物にて注意して十分に冷却固化せしめた後、他の側管を眞空ポンプに連ぎ吸収管内の空氣を排除し、側管を熔封する。

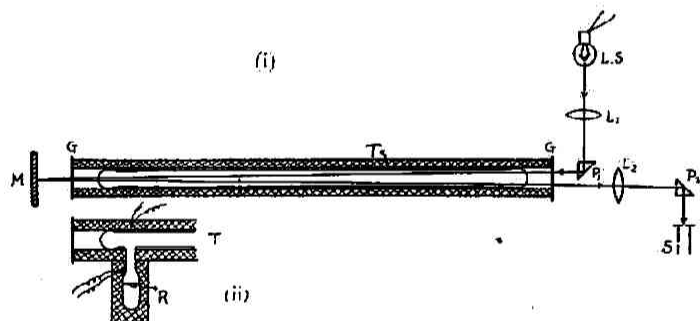


Fig. 3. Experimental apparatus for photographing of the absorption spectrum of the vibration-rotation bands of water vapour, ($< \lambda 7000\text{\AA}$).

The absorption tube, T is 4 metres long, which is evacuated, and some amount of water is present in the reservoir, R. R and T are heated up to 144°C electrically. The light from the tungsten lamp, L. S. passes through T twice and is focussed on the slit, S. of the spectrograph.

光源 L. S. は自動車のヘッドライト用豆電球 ($6\text{V}-8\text{V}$) を用ゐ、(i) に示す如く光はレンズ L_1 及び直角プリズム P_1 によつて吸収管内を一回通過した後、鏡 M に依つて反射し、再び吸収管内を通過してレンズ L_2 及び直角プリズム P_2 によつて分光器の細隙 S 上に集まる。使用した分光寫真器及び乾板は前實驗 [1] に於けると同様である。比較スペクトルには Ne スペクトルを用ゐた。

水の蒸氣壓と温度との關係は大體次の通りである。即ち 100°C に於て1氣壓、 120°C に於て2氣壓、 134°C

吸収管 T は全體を一様に加熱する爲に、之を石棉紙にて蔽ひたる上を均一の間隔にてニクロム線 (No. 18) を捲きつけ更に厚手の石棉紙及びフエルトを以て保温をした。

容器 R は吸収管 T とは獨立に加熱し得られる様に、別に細いニクロム線を捲き之を更に石棉紙及びフエルトを以て保温した。吸収管 T 及び容器 R の温度は各自ニクロム線に通ずる電流によつて加減し、尖々管壁に近く挿入した水銀寒暖計を用ゐて測定した。

15) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., **3**, 280 (1931); 尙, G. B. B. M. Sutherland, "Infra-Red and Raman Spectra", 1935.

16) P. Lueg u. K. Hedfeld, Z. Physik, **75**, 512 (1932).

17) W. E. Garner and K. Tawada, Trans. Farad. Soc., **26**, 36 (1930).

18) C. N. Hinshelwood and A. T. Williamson, "The Reaction Between Hydrogen and Oxygen", 1934.

に於て3気壓、及び144°C に於て4気壓である。所要の水蒸氣の壓力を得る爲には R の溫度を上の溫度に高め、而して吸収管の密に水滴を生じて光の通過を妨げるのを防ぐ爲に、T の溫度は常に R の溫度よりも 20°~30° 高い程度に保つた。又 T の兩側に少し空氣を残して硝子片 G を以て之を蓋ふた。

水蒸氣層を通過する光の有効路程は、蒸氣の壓力1気壓の場合に直せば、蒸氣壓 1気壓、2気壓、3気壓及び4気壓の場合に於て、夫々吸収層8m, 16m, 24m 及び32m の長さに相當する。

(3) 實驗結果

吸収管内の水の蒸氣壓を漸次高めつゝ吸収スペクトルを撮影した。水蒸氣の壓力1~2気壓の場合には殆ど吸収帶を認める事が出来なかつた。3気壓に於て始めて吸収帶が現はれ、4気壓に於て明かに數個の吸収帶を認め得た。露出時間は平均約10分間であつた。

吸収帶の位置は Ne スペクトルを比較として波長を測定した。其の結果は Table 3 の第 I 行目に示す如くである。

Table. 3
Absorption spectrum of the vibration-rotation bands of water vapour in the region of $< 7000 \text{ \AA}$ and its comparison with the emission bands of the flame.

I					II		
Absorption bands of water vapour.					Emission bands of the oxy-hydrogen flame		
No.	$\lambda, \text{ \AA}$	Int.	$\nu, \text{ cm}^{-1}$	Remarks	No.	$\lambda, \text{ \AA}$	Int.
1	5880.0	6	17001	broad	5	5880.2	6
2	5914.2	4	16903	diffuse	7	5923.8	4
3	5943.0	6	16821	broad	8	5948.8	6
4	6517.4	10	15340	relatively sharp	20	6510.8	10

(4) 酸水素焰の赤色發光帶及び水蒸氣吸収帶の比較

以上の直接の水蒸氣の吸収帶に關する實驗結果と、酸水素焰に於ける赤色發光帶の測定値とを互に比較して見よう。扨て焰の發光帶の中にて最も強度の大なる發光帶は Table 1 に於て $\lambda 6516.8 \text{ \AA}$ (No. 20) に在る。この波長に相當する吸収帶は Table 3 に於て $\lambda 6517.4 \text{ \AA}$ (No. 4) に在り、而も強度が最も大である。即ち此の二の發光帶及吸収帶は共に波長並びに強度に於て顯著なる一致を示してゐる。又 Table 3 に於ける他の三の吸収帶 (No. 1, 2, 3) に就ても亦、夫々その波長に甚だ近い波長値を有する發光帶を Table 1 の中に於て見出す事が出来る。此の比較の結果を Table 3, I 及び II に示す。

Table 4.
Comparison of the emission bands of the oxy-hydrogen flame with the band-origin of the water vapour band.

I			II			III	
Band-origin (by R. Mecke)		Quantum numbers	Emission band of the flame		Diff.	Absorption band of the water vapour.	
No.	$\nu, \text{ cm}^{-1}$	V_0, V_1, V_2	No.	$\nu, \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \nu, \text{ cm}^{-1}$	No.	$\nu, \text{ cm}^{-1}$
1	17495.44	3, 2, 0	2	17492	+ 3		—
2	16898.81	1, 4, 0	7	16878	+21	2	16903
3	16821.62	1, 3, 2	8	16807	+15	3	16821
4	15832.47	3, 1, 1	15	15815	+17		—
5	15347.90	1, 3, 1	20	15340	+ 8	4	15340

次に Table 4 に於て水分子廻轉振動帯の原点の波数値と酸水素焰の發光帯の波数値とを互に比較して見よう。Table 4, I は帯の原点、及び Table 4, II は焰の發光帯の波数値を表はす。兩者を夫々比較する時は約 20cm^{-1} の誤差の範囲内に於て互に相一致してゐる事が分る。Table 4, III は前記の直接の水蒸氣の吸収帯の波数値である。茲に發光帯並びに吸収帯は事實上多數の密接せる廻轉線の集合より成り實際に於て一定の幅を有するものであるが故に、其の正確な波長の測定は困難である。随つて Table 3 及び Table 4 に於ける如き波数値の一致は實驗誤差の範囲内に入ると考へて差支へないと思はれる。

從つて酸水素焰の赤色發光帯の一部は H_2O 分子の廻轉振動帯に屬する發光帯が含まれてゐる事が明かとなつた。

Table 2 に於て、焰の發光帯として現はれてゐる水分子の廻轉振動帯は No. 1~5 の五帯である。而して No. 6以下の振動帯も亦酸水素焰の中に於て發光帯として現はれてゐると想像されるが、それ等の帯の波長は寫眞感光範囲外に於ける長波長領域に存し、實際に觀測出来なかつたものと考へられる。

一般に平面形、非對稱的廻轉體に因る廻轉振動帯の構造に關して、Dennison¹⁶⁾ に依れば電氣的能率の變化が分子の最小慣性能率の軸の方向に一致する時は、振動帯を構成する廻轉線は帯の中央部に密集する傾向を有し、廻轉振動帯の Q 枝に屬する強い鋭い吸収極大が現はれる事を理論的に導いてゐる。然るに前記五個の H_2O 分子の廻轉振動帯 (Table 4) は總て皆此の如き型式の振動 (ν_2 , 奇數) に屬するものなるが故に、之等の吸収帯並びに發光帯は、凡て振動帯の Q 枝に因るものと考へられる。随つて Table 1 の焰の發光帯の中には尙之等の他に、之等の振動帯の R 及 P 枝に基く發光帯も亦含まれてゐると考へる事が出来る。

今迄比較に用ゐた水蒸氣の吸収帯は、前にも述べた如く凡て正規振動状態 (0, 0, 0) と他の振動状態との間の轉移によるものである。從つて焰の發光帯に於ては、尙以上の他に種々の振動状態間の轉移に依る發光帯が現はれ得る可能性がある。故に Table 1 に於ける發光帯の中には又此くの如き轉移に基く廻轉振動帯も含まれてゐるかも知れない。然しそれが何れの振動状態間の轉移に屬するかは帯の微細構造分析を行つた上でないと決定し難い。随つて大なる分散度を必要とし、現在の所にては之を確かめる事は出来ない。

(5) 水分子の廻轉振動帯の發光

赤外領域に於ける焰の發光スペクトルの研究に就ては二三ある。例へば Paschen⁸⁾ に依ればブンゼン燈の焰の赤外スペクトルに於て、 4.62μ 及 2.69μ に鋭い二個の極大値が現はれる。これ等の赤外發光帯は夫々 CO_2 及 H_2O 分子の赤外吸収帯と波長が全く一致するが故に、それ等の分子の基本振動による發光帯であると認められてゐる。又水素の焰に就ては Paschen⁸⁾ はその赤外輻射の測定により 2.8μ 附近に於て最も強い極大値、及び 1.34μ , 1.8μ 及 $5.6\mu \sim 6.56\mu$ に於ても亦夫々極大の存する事を見てゐる。最近 Garner 及 Tawada¹⁷⁾ は酸水素焰に就て 2.8μ 附近に赤外輻射の極大値の現はれる事を見、又 Neunhoeffer⁹⁾ は水素焰に就て 2.7μ 及び 1.8μ に於ける二の發光帯に就て測定を行つてゐる。

Paschen に依つて觀測せられた 2.8μ 附近に於ける發光帯は、之を Mecke¹³⁾ 等の分析結果と比較すれば (Table 2 参照), H_2O 分子の (1, 0, 0) 帯に相當し、其の他の發光帯は夫々 (1, 1, 0), (1, 0, 1) 及 (0, 0, 1) 帯に相當してゐる。斯くの如く水素の燃焼する焰に於て水分子の廻轉振動帯が輻射される事は既に $>1\mu$ の赤外領域に於ては觀測せられてゐるが、未だ本實驗の如く可視

領域 ($<7000\text{\AA}$) 内に於て水分子の廻轉振動帯が発光帯として現はれる事は記載せられてゐないと思はれる。即ちこの可視領域に於ける酸水素焰の所謂赤色發光帯は、其の延長として赤外領域に於ける水分子の赤外發光帯を含むと考へられる。随つて酸水素焰の中には更に高い振動状態に迄勵起せられた H_2O 分子が存在してゐると考へなければならぬ。以下に於て簡單の爲、この高振動状態に於ける活性水分子を $\widetilde{\text{H}}_2\text{O}$ と記す事にする。Table 2 により此の $\widetilde{\text{H}}_2\text{O}$ の所有する振動エネルギーは、最高約 50 kcal [(3, 2, 0) 状態] である。

〔IV〕 化学反応機構に関する論議

(1) 先づ酸水素焰に於て、如何にして斯くの如き高振動状態の水分子 $\widetilde{\text{H}}_2\text{O}$ が生成されるか其の機作に就て考へて見よう。それに對して

- a) 光の吸収に依る方法
- b) 熱的衝突に依る方法
- c) 化学反應に依つて直接に生成せられる方法

等が考へられる。

a) 光の吸収に依つて高振動状態の分子を生成する事は、水蒸氣による直接の吸収スペクトルの實驗 [III] に於ても明かな如く、光による轉移の確率は甚だ小である。従つて光の吸収によつて生成する $\widetilde{\text{H}}_2\text{O}$ の量は又甚だ僅少であらうと考へられる。次に b) Paschen²⁾ に依れば單に水蒸氣を $100^\circ\sim 1500^\circ\text{C}$ に加熱する時は 2.7μ に極大を有する赤外發光帯が現はれるが、之は單なる加熱による熱的效果に依つて説明されるものと思はれる。然るに今假りに酸水素焰の溫度を 2030°C と假定すれば、その溫度に於ける分子の平均運動エネルギーは約 6.8 kcal である。更に 2500°C と假定しても約 8.3 kcal に過ぎない。然るに Plate I の如き可視領域内に於ける水分子の振動帯を勵起する爲には前述の如く少くとも約 50 kcal のエネルギーを必要とするが故に、以上の熱運動エネルギーのみに依つて赤色發光帯を説明する事は不可能である。

本來、焰に於ける熱エネルギーの源は、化学變化に際して行はれる一の發熱反應に在る。従つて今或一の反應過程に於て H_2O 分子が構成されたと考ふれば、反應直後の分子は直接此處に發生する反應エネルギーを擔ひ、其の結果非常に高い振動エネルギーを有する水分子が生成せられる事が考へられる。即ち $\widetilde{\text{H}}_2\text{O}$ は主として c) 化学反應の第一次的生成物として直接に生成せられるものと假定しよう。此の假説に従つて、次に是迄の酸素及水素の結合反應に關する研究結果と照合して、化学反應機構上に於ける $\widetilde{\text{H}}_2\text{O}$ の生成並びに中間生成物としての役割等に就て考察して見たいと思ふ。

(2) 酸素及び水素の結合反應は最も古くより研究せられたものにて、その研究方法も亦、熱反應、光化学反應或は原子によつて誘導される反應等種々の實驗方法が行はれ、現在に於ては多くの研究者に依つて種々の反應機構型式が提出せられてゐる。然し未だその反應機構に就ては一義的に解決せられたものではない¹⁹⁾。

唯、酸素水素反應は一種の連鎖反應の型式を以て進むものであると云ふ事實は既に認められてゐる。従つて斯くの如き連鎖反應を進行せしめるに必要な化学的に活性な中間生成物が是迄に種々假定せられてゐる。即ち例へば H , O の如き原子、 OH , HO_2 の如き自由基及び H_2O^* , O_2^* , O^* , HO_2^* , H_2O_2^* の如き所謂活性分子等が之である。是等の中未だ實驗的にその存在が確證せられたものは極めて少ない。又最後の活性分子に關しては多くの場合唯是等は豊富なエ

エネルギーを所有する化学的に活性な中間生成物と假定せられてゐるのみであつて、之を分光學的立場より考ふれば果して如何なる量子状態を表はしてゐるものと云ふ事に就ては餘り深く考へられてゐないと思はれる。今例へば之等の所謂活性分子が一定の電子的勵起状態或は高い振動状態等に屬してゐるものと假定すれば、其等の分子の輻射する發光スペクトルによつて、その中間生成物の存在を確かめ得ると同時に、又それ等の屬する量子状態をも明かにする事が出来るであらうと考へられる。

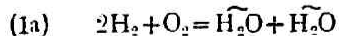
本實驗に於て前に述べた如く酸素及水素の燃焼反應に於て中間生成物として高い振動状態に於ける活性な水分子 $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ の生成が認められ、而してその發光帶より H_2O は例へば、(3, 2, 0), (1, 4, 0), (1, 3, 2), (3, 1, 1), (1, 3, 1), (3, 1, 0) 状態或は其他の振動状態に存在する事が明かとなつた。従つて茲に云ふ $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ は實驗的に其存在が證明せられた中間生成物の一と數へても良いと思はれる。次に斯くの如き高振動状態の活性水分子の生成機構を化学反應機構の上から考へて見よう。

(3) 酸素素反應の中間生成物として活性な水分子の生成を假定する反應型式は二三の研究者に依つて提出せられてゐる。Gibson 及 Hinshelwood¹⁹⁾ は酸素及水素の均一相反應に於ける不活性氣體の影響を研究し、其の結果より次の反應機構を導いてゐる。即ち

- (1) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^*$
- (2) $\text{H}_2\text{O}^* + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^*$
- (3) $2\text{H}_2 + \text{O}_2^* = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^*$
- (4) $2\text{H}_2 + \text{O}_2^* = 2\text{H}_2\text{O}$ (器壁上)
- (5) $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

但し Hinshelwood 等は茲に *印を以て示せる分子を、單にエネルギーを豊富に所有する所謂活性化せられたる分子を表はすものと假定してゐる。即ち反應(1)の三分子衝突に於て活性分子 H_2O^* を生じ、(2)に於て此のエネルギーを O_2 に傳播し更に連鎖的に反應(3)を起す。而して(4)及(5)は連鎖を切断する反應である。此の如き反應機構は亦燃焼の如き純然たる均一相反應の場合にも同様に起り得るものと考へられる。然し此の場合は反應(4)の如き器壁上の反應は考へに入れる必要はない。

今反應(1)に於て生成する所謂活性水分子 H_2O^* は如何なる量子状態に在るものであらうか。反應(1)に於て發生する反應熱は 114 kcal にて此のエネルギーを全部熱運動エネルギーとして所有する事は出来ない。故に今 H_2O^* は水分子の或る電子的勵起状態に在るものと假定しよう。然る時は H_2O には丁度反應熱 114 kcal に相當するエネルギーの電子的状態が無ければならない。然るに [II] (2) に於て既に述べた如く、かゝる勵起状態は知られてゐない。従つて次に H_2O^* を高振動状態に在る水分子であると考へよう。然る時は此の活性分子を前の規約に従つて $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ と記す事が出来る。而して反應(1)に於て發生した反應エネルギーは必ずしも一方の H_2O 分子のみに偏して移る必要なく、同時に生成する二個の水分子に均等に分配せられると考へるのが妥當である²⁰⁾。随つて(1)の代りに次の如き反應(1a)が考へられる。



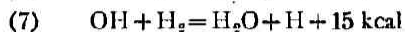
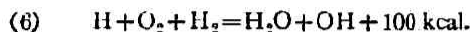
茲に $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ の各自所有するエネルギーは $\frac{114}{2} = 57$ kcal 宛であつて、此のエネルギーの大き

19) C. H. Gibson and C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 119, 591 (1928).

20) L. S. Kassel, "The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions", 1932.

は丁度焰の發光帯に於て認められた水分子の最高の振動エネルギー 50 kcal を勵起するに充分なる値である。又 (1a) に於ける如く同時に二個の H_2O の生成を假定し、更に H_2O の第二次活性化作用に依つて反應が進むものと考えらば、茲に連鎖反應の分岐を説明付ける事も出来る。

次に Haber は既に緒論に於ても述べた如く共同研究者等²¹⁾と共に、水素焰に OH 發光帯の現はれる事實より酸素水素の燃焼反應の機構中に OH 基を導入して次の連鎖反應型式を樹てた。

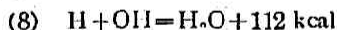


即ち反應(6)及(7)に於て夫々交互に OH 及 H を生じ、是等が中間生成物となつて連鎖反應を進めるものである。

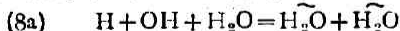
OH 發光帯は常に水素を含有する化合物の燃焼する際には必ず鋭敏に現はれるものなるが故に、勵起分子 OH^* の生成も亦直接化學反應に因るものではなからうか²²⁾。即ち反應(6)に於ける反應熱100 kcal は OH を十分に勵起する事が出来る (OH^* の勵起エネルギー、²³⁾ 92.3 kcal)。然るに若しこの場合反應エネルギー 100 kcal が二個の生成分子 H_2O 及び OH に均等に分配せられる確率があると假定すれば、之等の二分子は各自 $\frac{100}{2} = 50 \text{ kcal}$ 宛のエネルギーを所有し得る。従つて茲に高い振動状態に於ける水分子 H_2O の生成が説明される。

然るに茲に H_2O の生成と同時に、又 50 kcal の振動エネルギーを所有する OH 分子 (OH^*) が生成せられなければならない。計算に依れば OH 分子は振動状態 $v=5$ 又は $v=6$ の状態に在れば、夫々 46.0 kcal 又は 53.8 kcal を振動エネルギーとして所有し得る。従つて斯くの如き高振動状態に於ける OH^* 分子に因る發光帯が認められなければならない。Tawada 及 Garner²⁴⁾ に依れば、水素の燃焼焰の赤外スペクトル中に於て H_2O のみならず OH の振動帯に屬する發光帯も亦含まれてゐる事を述べてゐる。計算上 $v=5$ 又は $v=6$ に於ける OH^* の發光帯は夫々 6172Å 及 5278Å 附近に現はれる筈であるが、Plate I に於ける發光極大の中、果して何れが OH 振動帯に屬するか今決定出来ない。

上述の Haber の連鎖反應に於て中間生成物 H と OH との再結合によつて連鎖は切斷される。即ち



然るに二分子衝突に依つて生成した分子は生成熱を全部保有するが故に再び H と OH とに分解する。故に茲に生じた H_2O 分子が安定となる爲には、第三物質との三重衝突によつて生成熱の一部を奪去らねばならない。今此の第三物質分子として濃度の大なる H_2O 分子を假定し見る。然る時は(8)は次式(8a)の如く書き直せる。



此の際生成熱は二分子に均等に分配されると考ふれば各水分子は $\frac{112}{2} = 56 \text{ kcal}$ 宛を所有し従つて此のエネルギーも亦活性水分子の生成を説明するに十分である。

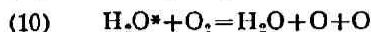
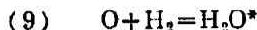
連鎖反應の分岐機構を説明する爲に Semenoff²⁵⁾ は次の如き反應機構を假定してゐる。

21) I. Farkas, F. Haber u. P. Harteck, Naturwiss., 18, 266 (1930).

22) 城野, 本誌, 9, (原) I (昭和10年).

23) K. Tawada and W. E. Garner, Nature, 122, 879 (1928).

24) D. Kopp, A. Kowalsky, A. Sagulin u. N. Semenoff, Z. physik. Chem., B 6, 307 (1929).



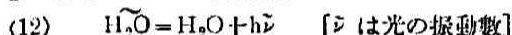
茲に反應(9)に於て發生する反應エネルギー 116 kcal を荷ふ H_2O^* 分子が生じ、 O_2 と H_2O^* との衝突(10)に依つて酸素分子は分解せられ二個の O 原子を生ずる(O_2 の分解熱は 117 kcal)。而して連鎖は分岐する。若しこの場合 O_2 の代りに H_2 が H_2O^* と衝突したと考へても水素分子は原子に分解せられるであらう。 H_2 分子と O 原子との間の反應を理論的に取扱つた Bear 及 Eyring²⁵⁾ の研究に依れば、 H_2 と O とが互に接近した場合に、若し O 原子が正規状態(P)に在る時は H_2O 分子の反撥曲線上にのりて一時不安定なる擬分子 H_2O^* が生ずると考へられる。今もし斯くの如き H_2O^* に他の H_2O 分子が衝突すれば H_2O は H_2O^* よりエネルギーを奪ひ二個の安定なる水分子が生成されると考へられる、即ち



此の際に H_2O^* の有する過剰エネルギーは二個の分子に均等に分配せられると假定すれば、各水分子は夫々 $116/2 = 58$ kcal を所有するが故に十分に活性水分子の生成が説明される。

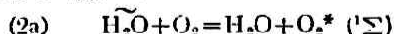
以上に於て數例を挙げた如く、種々の反應機構の型式に於て、高振動エネルギーを所有する所謂活性化せられた水分子が、直接に化學反應の第一次生成物として生じ得る事が分つた。次に斯くして生成せられた活性分子 $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ の脱活性機構に就て考へて見よう。

(4) 高振動状態に在る $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ は他の分子又は原子と衝突して漸次エネルギーを失ひ低い振動状態に移り行くか、又は光を輻射して



の如く振動帯を發光スペクトルとして輻射しつゝ低振動状態に戻る。前者の場合に於て、反應分子(例へば O_2 , H_2 或は OH)は、 $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ と衝突して反應に必要な活性化エネルギーを受取り容易に次の反應を行ひ得る、即ち所謂第二次活性化現象が成立して反應速度は急激に増大し得る事が考へられる。従つて $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ は其の豊富なるエネルギーの傳播者としての中間生成物たる重要な意義を有してゐると思はれる。

例へば Gibson 及 Hinshelwood の前出の反應機構に於て反應(2)を見るに活性水分子は之に衝突した O_2 分子にエネルギーを傳播し O_2^* を生じ、之が次の反應を容易ならしめる。扱て茲に生じた O_2^* は分光學上如何なるエネルギー状態に相當するか、酸素分子に就て之迄良く知られてゐる電子的勵起状態は $^3\Sigma_g^-$ 状態及び $^1\Sigma_g^+$ 状態にて、勵起エネルギーは夫々 140 kcal 及び 37.2 kcal を要する²⁶⁾。反應(1)の反應エネルギー 114 kcal は、 $^3\Sigma_g^-$ 状態に對してはその勵起エネルギーとして不足なるが故に、反應(2)の O_2^* は $^1\Sigma_g^+$ 状態に於ける勵起分子であらうと假定する事が出来る。然る時は Table 2 に於て (1, 3, 0) 状態に在る $\widetilde{\text{H}_2\text{O}}$ 分子は約 39 kcal の振動エネルギーを所有するが故に、丁度 O_2 の $^1\Sigma_g^+$ 状態の勵起エネルギー 37.2 kcal と非常に近い値である。随つて



なる反應は、エネルギー共鳴現象に依つて容易に起り得るものと考へられる。

若し斯くの如くにして酸水素焔中に勵起分子 $\text{O}_2^* (^1\Sigma)$ が生成せられたならば、次の如き轉移に依つて丁度空氣中の酸素の吸收帶 (atmosphärische Banden) に相當する位置に發光帯を現はす筈である。

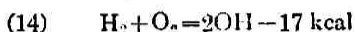
25) R. S. Bear and H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2020 (1934).

26) H. Sponer, "Molekülspektren," I. 1935.

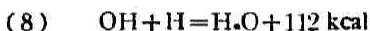
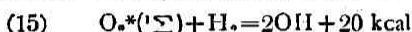


然るに Plate I に於て此の發光帯は今の所見出せない。之は恐らく空氣中の酸素による吸收帯が非常に弱い事實に依つても知らるゝ如く、(13)の量子轉移は選擇律によつて禁制せられた轉移であつて其の確率が非常に小さく、随つて O_2^* は光を輻射する以前に他の分子等との衝突により化學反應を起して、勵起状態を去るのではないかと考へられる。 O_2 分子には上述の勵起状態 $^1\Sigma$ 及 $^3\Sigma$ の他に尙種々の電子状態が理論的に存在し得られるが之等は實驗的に未だ見出されてゐない。

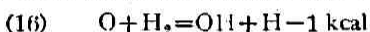
Gibson 及 Hinshelwood はその反應(3)に於て O_2^* に依る化學反應が、正規状態の O_2 よりも反應し易い事を假定してゐる。Haber²⁷⁾ も亦斯くの如き準安定分子 $\text{O}_2^*(^1\Sigma)$ の反應が



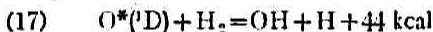
なる反應に較べて比較的容易に起るであらうと假定し、次の如き反應機構を提出してゐる。



是と同様な現象は O 原子に於ても見出される。即ち Harteck 及 Kopsch²⁸⁾ に依れば放電管に於て製せられた原子狀酸素と水素との反應

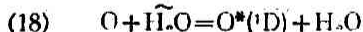


に於て正規状態 (3P) の O 原子は水素と反應し難く、約 6 kcal の活性化エネルギーを要する事實を見出してゐる。之に對し、Kistiakowsky²⁹⁾ は光化學的に酸素水素混合氣體に紫外線 ($< \lambda 1750 \text{ \AA}$) を當て $\text{O}_2 + h\nu = \text{O} + \text{O}^*(^1D)$ に依つて生ずる酸素原子に依る反應を研究した結果



なる反應が(16)式に比べてより速く進行するのを見た。Schumacher³⁰⁾ も亦酸化窒素と水素との光化學反應に於て上と同様な現象を認めてゐる。

今酸水素焰の中に於て、反應(10)等に依つて生成した酸素原子 O が H_2O と衝突した場合に、次の如きエネルギー移行が起ると考へる。



而して酸素原子の 1D 状態の勵起エネルギーが 45 kcal であるに對し、 H_2O の (3, 1, 1) 振動状態に於けるエネルギーは丁度 45 kcal (Table 2) にて、(18)式はエネルギー共鳴現象に依つて比較的容易に行はれ得ると考へられる。

斯くの如き 1D 状態の酸素原子が實際に酸水素焰の中に存在してゐたならば、焰のスペクトルに $^1D \rightarrow ^3P$ による輝線スペクトルを生ずる筈である。但し此の 1D 状態と 3P 状態との間の轉移は分光學的に禁制せられてゐるが、Paschen³⁰⁾ 等に依れば放電管に於て適當な條件の下に於ては $\lambda 6300.23 \text{ \AA}$ [$^1D_2 \rightarrow ^3P_2$] 及 $\lambda 6363.88 \text{ \AA}$ [$^1D_2 \rightarrow ^3P_1$] なる二線を認め得る。而してその強度の比は約 4:1 であつた。Plate I に於て、水蒸氣の赤色發光帯によつて蔽はれてゐるが丁度此の波長の所に明かに二本の線スペクトルが見出される。然し是等の輝線スペクトルは強い水蒸

27) P. Harteck u. U. Kopsch, Z. Elektrochem., 36, 714 (1930); Z. physik. Chem., B 12, 327 (1931).

28) G. B. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1863 (1930); H. Neujmin u. B. Popov, Z. physik. Chem., B 27, 15 (1934).

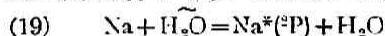
29) H. -J. Schumacher, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2534 (1930).

30) F. Paschen, Naturwiss., 18, 752 (1930); J. J. Hopfield, Phys. Rev., 37, 160 (1931).

氣の發光帶と重複してゐるので、其の確實なる結果は今後の研究によつて確かめようと考えてゐる。

斯くの如く \tilde{H}_2O の中間生成物としての主なる作用は、其の豊富なる振動エネルギーを他の反應分子に傳へて之に活性化エネルギーを與へ、所謂第二次活性化現象に依つて反應速度を増大せしめるものと考へられる。又他方に於て (1a), (8a) 及 (11) 式等に於ける如く、同時に二個の \tilde{H}_2O を生成して連鎖反應の分岐を促がす爲に、益々反應速度は増加するものと考へられる。斯くの如く活性水分子 \tilde{H}_2O の存在は爆發反應又は燃焼反應に於て其の反應速度を増大せしめる所謂均一相觸媒としての役割を爲してゐるかの様である。此の意味に於て Hinshelwood 及 Thompson³¹⁾ に依つて見出された酸素及水素の均一相結合反應に及ぼす水蒸氣の著しい自己觸媒の影響も亦、上の事實と何等かの關聯があるのではないかと思惟される。

最後に化學分析に用ゐられる所謂焰色反應に於て、ブンゼン燈の焰中に例へば Na 鹽を入れる時、水素又は諸種の炭化水素の燃焼の爲に生じた水素原子等の爲に還元せられて Na 原子となり、之が活性水分子 \tilde{H}_2O と衝突する時は



の如きエネルギー移行が行はれ得ると考へられる。然るに Na^* の勵起エネルギーは 48.2 kcal であり、活性水分子には丁度之と等しい振動エネルギー 48.0 kcal を所有する (1,4,0) 振動狀態が存在してゐる。(Table 2) 従つて兩者の間にエネルギー共鳴作用が起り (19) 式により多量の 2P 狀態の Na^* 原子が生じ、是等が正規狀態 3S に戻る際に強い D 線を輻射するのではないかと考へられる。即ち一般に焰色反應に於ける金屬原子によるスペクトル線の發光は恐らく斯くの如きエネルギー移行の機構に依るのではなからうかと思はれる。

之を要するに之迄 Hinshelwood 及其他の人々に依つて酸素及水素の結合反應の機構に於て屢々反應の中間生成物として活性なる水分子の生成が假定せられて來た。而して此の假定は良く種々の實驗事實(例へば反應速度に對する不活性氣體の影響)等を説明する事が出來た。然し茲に假定せられた所謂活性化せられた水分子とは果して如何なるエネルギー狀態の H_2O 分子を指すのであるか審かでなかつた。然るに今酸素及水素の燃焼反應に於てその中間生成物として高い振動狀態に在る水分子 \tilde{H}_2O の存在をその發光スペクトルに依つて確かめ得られたが、是が之迄假説として用ゐられた所謂活性化せられた水分子の本性を表はすものであれば甚だ興味深いと考へてゐる。

摘 要

1) 水素氣流中に於て燃焼する酸素の焰(酸水素焰)の可視領域に於ける發光スペクトルを研究し、而して λ 7000~5500Å の波長領域に於て多數の複雑なる發光帶を見出した。

2) 此の所謂酸水素焰の赤色發光帶は恐らく H_2O 分子に屬するものであらうと推定し、直接に水蒸氣(4氣壓, 8米)層の吸收スペクトルを撮影した。而して λ 5800~6600Å の間に於て數個の吸收帶(廻轉振動帶)を見出し、是等の吸收帶が良く酸水素焰の發光帶と一致するのを見た。

31) C. N. Hinshelwood and H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc., A 118, 170 (1928).

3) 以上の結果に基き、酸水素焰の赤色發光帯の中には、水分子の廻轉振動帯に屬する發光帯が含まれてゐる事を確かめた。即ち酸水素焰中には高振動状態(少くとも約50 kcal の振動エネルギーを有す)に存在する水分子 (H_2O) が生成してゐる事が明かとなつた。

4) 活性水分子 H_2O は直接に化学反應に依つて生成せられるものと假定し、Gibson 及 Hinshelwood, Haber, Semenov 等に依つて樹てられた酸素水素反應の連鎖反應機構に基いて、其の生成機構を説明した。又是がエネルギー傳播者としての重要な中間生成物の役割に就て論議した。

拙筆に際して本研究中終止御懇篤なる御指導を賜つた堀場教授に對して、又種々有益なる御助言と御校閲の勞を忝うした物理學教室木村教授に對して深甚の感謝の意を表する。

尙本研究の研究費の一部は日本學術振興會より補助を受けた。記して感謝の意を表はす。又岩垂獎學會の援助に對して併せて感謝の意を表する。

昭和十一年十一月

京都帝國大學物理化學研究室に於て